

EP 30243 (2)

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3621624 A1

(21) Aktenzeichen: P 36 21 624.0  
(22) Anmeldetag: 27. 6. 86  
(43) Offenlegungstag: 7. 1. 88

(51) Int. Cl. 4:  
H01F 1/06

C 09 C 1/62  
C 09 C 3/08  
B 22 F 9/18  
// H01F 13/00,  
G11B 5/84,  
B01J 19/18

DE 3621624 A1

(71) Anmelder:  
VMEI Lenin, Sofia/Sofija, BG

(74) Vertreter:  
von Föner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,  
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.,  
8000 München

(72) Erfinder:  
Butchkov, Dimiter Todorov; Dragieva, Yovka  
Dimitrova; Nikolov, Zvetan Kretev; Georgiev,  
Georgi Gavrilov; Slavtcheva-Staikova, Mina  
Slavomirova; Grozdanova, Ivanka Simeonova,  
Sofia/Sofija, BG

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

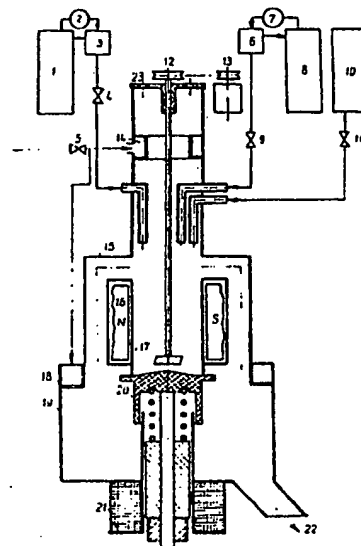
DE-OS	31 24 430
DE-OS	30 48 086
US	41 41 763
US	41 01 311
US	40 63 000
US	39 66 510
US	36 61 556
EP	01 18 253

(54) Wärmebeständiges, amorphes, ferromagnetisches Pulver, Verfahren und Vorrichtung zu seiner Herstellung

Das erfindungsgemäße wärmebeständige, amorphe, ferromagnetische Pulver enthält Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Bor und ebenso Xylol von 0,2 bis 10 Masseprozenten, Lithium oder Magnesium von 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozenten bezogen auf das Pulver. Das letztere wird durch Reduktion einer Lösung hergestellt, die Salze des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Chroms, Komplexbildner, Metallsalze oder mehrwertige Alkohole mit einem Reduktionsmittel Natriumborhydrid in Anwesenheit von Natronlauge enthält. Vor dem Einbringen des Reduktionsmittels wird die Lösung mit einem organischen, flüssigen, wassernichtlöslichen Stoff - Xylol - gesichert.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung dazu besteht aus einem Reaktionsbehälter 17 mit drei Eingangsrohren für die Reaktionslösungen, die über Ventile 4, 5 und 11 mit Dosierbehältern 3 und 6 und mit einem Behälter 10 verbunden sind sowie Ringen mit Öffnungen für eine Brausewäsche 14 und 18, Überlaufrohren 15, verbunden mit einem erweiterten Behälter 19 und beweglichen Boden 20.

Das Pulver weist eine Wärmebeständigkeit bis zu 250° C und eine spezifische Oberfläche bis 160 m<sup>2</sup>/g auf. Es sind keine zusätzlichen Arbeitsgänge zum Sichern der Pulveroberfläche erforderlich. Die Einrichtung bietet Möglichkeiten für Änderungen in den technologischen Betriebsführungen usw.



DE 3621624 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche

1. Wärmebeständiges, amorphes, ferromagnetisches Pulver, enthaltend Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Bor, dadurch gekennzeichnet, daß es auch Xylol von 0,2 bis 10 Masseprozenten, Lithium oder Magnesium von 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozenten bezogen auf das Pulver enthält.
2. Verfahren zur Herstellung eines wärmebeständigen, amorphen, ferromagnetischen Pulvers gemäß Patentanspruch 1, bei welchem das Pulver durch Reduktion einer Lösung hergestellt wird, die Salze des Eisens, des Kobalts, des Nickels, des Chroms, Komplexbildner, Metallsalze oder mehrwertige Alkohole mit einem Reduktionsmittel Natriumborhydrid enthält, in Anwesenheit von Natronlauge, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Einbringen des Reduktionsmittels die Lösung mit einem organischen flüssigen wassernichtlöslichen Stoff — Xylol — gesichert wird, wonach eine Reduktion bei Zimmertemperatur in 5 Sekunden bis 10 Minuten vollzogen wird.
3. Vorrichtung zur Herstellung eines wärmebeständigen, amorphen, ferromagnetischen Pulvers nach Anspruch 1 und 2, bestehend aus einem senkrechten Reaktor mit einem Rührwerk und einem Elektromagneten für das Magnetfeld, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Reaktionsbehälter (17) mit drei Eingangsrohren für die Reaktionslösungen aufweist, die über elektromagnetische Ventile (4, 9 und 11) mit Dosierbehältern (3 und 6) und mit einem Behälter (10) verbunden sind sowie Ringe mit Öffnungen für eine Brausewäsche (14 und 18), Überlaufrohren (15), verbunden mit einem erweiterten Behälter (19) und beweglichen Boden (20), der durch einen Elektromagneten geöffnet wird, aufweist.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wärmebeständiges amorphes ferromagnetisches Pulver, Verfahren und Vorrichtung zu seiner Herstellung, welches bei der Erzeugung magnetischer Medien die Aufzeichnung auf Scheiben, Bändern, Karten und anderen, für Analog- und Digitalaufzeichnungen, sowie auch als magnetisches Material für andere Gebrauchszwecke Anwendung findet.

Es ist ein magnetisches Pulver von Gamma-Diferrottrioxid, Chromdioxid, Diferrottrioxid legiert mit Kobalt (Peter Rahtgens, Funkschau, 1980, Nr. 12, S. 85 — 88) und anderen bekannt.

Der Nachteil der Oxidpulver und der auf deren Basis hergestellten magnetischen Medien ist, daß diese begrenzte Möglichkeiten im Hinblick auf die Dichte der magnetischen Aufzeichnung aufweisen.

Es sind magnetische Metallpulver bekannt, die für denselben Gebrauchszweck benutzt werden (Funkschau 1978, Heft 17, S. 819 — 821), mit denen auch eine hohe Aufzeichnungsdichte erreicht wird.

Der Nachteil dieser Metallpulver ist, daß diese leicht oxidieren und ihre magnetischen Kennwerte verschlechtern, demzufolge zusätzliche Arbeitsgänge für die Bearbeitung des herzustellenden Metallpulvers mit unterschiedlichen Überzügen, Verbindungen und grenzflächenaktiven Stoffen erforderlich sind.

Es ist ein Verfahren (IEEE Trans. on Magn. 1972, Nr. 5, 430, Journal of the Audio Eng. Soc., 1978, 26, Nr. 11, 838 — 842) für die Herstellung eines magnetischen Me-

tallpulvers durch Reduktion in einem Wasserstoffstrom von Oxid- und Hydroxid-Verbindungen des Eisens bekannt. Bekannt sind auch Verfahren ohne einen wesentlichen praktischen Wert, die eine Zersetzung der eisenorganischen Verbindungen unter Erhitzen (v.g. Sirkin, Karbonilnie Metalli, Moskva, Metalurgia, 1978, 112), Elektroablagerung von ferromagnetischen Metallen auf eine Quecksilberkatode und nachfolgender Abscheidung des Quecksilbers (IEEE trans. on magn. 1968, Nr. 4, 821 — 839) und Herstellung eines magnetischen Metallpulvers mittels Verdampfung in einem Inertgasstrom (J. Cryst. Growth 1978, 45, 495 — 500, Japanese Journal of Appl. Phys. 1978, 17, 355 — 359) einschließen. Ein weiteres, sich in der Praxis bewährtes Verfahren (US-Patent 41 01 311, HOIFI/06, US-Patent 40 20 236, HOIFI/02) ist die Reduktion eines Ferromagnetsalzes oder von Salzen in Lösung unter Benutzung von Reduktionsmitteln wie Hypophosphite, Borhydride, Aminoborane, Hydrazine und andere.

Ein für alle bekannten Verfahren, einschließlich des letzteren allgemeiner Nachteil ist, daß die Erzeugung eines bis zu einer Temperatur von 220° bis 250°C widerstandsfähigen Metallpulvers für die Herstellung eines magnetischen Überzugs auf nichtflexiblen Scheiben nicht gewährleistet ist. In allen Fällen werden zusätzliche Arbeitsgänge für die Bearbeitung des Metallpulvers (US-Patent 39 66 510, HOIFI/02, US-Patent 40 63 000, HOIFI/02, US-Patent 40 69 073, HOIFI/02) empfohlen. Dies führt zu einer wesentlichen Verminderung seiner spezifischen Oberfläche. Die nach diesen Verfahren hergestellten Metallpulver können nicht für Hochtemperatur-Lacksysteme benutzt werden, und die verminderte Pulveroberfläche führt zur Verminderung der Aufzeichnungsdichte auf die von diesem Pulver hergestellten Überzüge.

Es ist eine Vorrichtung (US-Patent 41 41 763, HOIFI/06) bekannt, die den Reduktionsprozess der Ferrosalze mit Borhydrid verwirklicht, welche ununterbrochen arbeitet. Diese zeichnet sich durch die Verwendung senkrechter Reaktoren (Rohre) aus, bei welchen die reagierenden Lösungen unter Druck zugeführt werden und die chemische Reaktion im Oberteil des Reaktors bei einem Freifall der hergestellten Teilchen durchgeführt wird. Das Magnetfeld wird dem Vermischungspunkt der reagierenden Lösungen zugeführt und ist längs des Reaktionsrohrs verteilt; eine Verweilzeit der hergestellten Teilchen von etwa 5 Sekunden oder weniger wird so sichergestellt.

Der Hauptnachteil dieser Vorrichtung besteht darin, daß das Verfahren in einem von der Luft nicht geschützten Medium verläuft und daß eine Gefahr von teilweiser Oxidation des Pulvers besteht. Die wesentlichsten technologischen Bedingungen zur Durchführung des Prozesses können nicht geändert werden, ohne die Maße des Reaktors und die Länge des einwirkenden Magnetfeldes zu verändern. Dies ist ein konstruktiver Nachteil, welcher die Flexibilität des technologischen Prozesses einschränkt.

Aufgabe der Erfindung war es nun, ein wärmebeständiges amorphes ferromagnetisches Pulver, ein Verfahren und eine Vorrichtung für seine Herstellung zu erarbeiten, wobei das Pulver eine gute Wärmebeständigkeit, eine Oxidationsstabilität für Temperaturen bis zu 250°C beim Auftragen und eine spezifische Oberfläche bis zu 160 m<sup>2</sup>/g aufweist, bei welchem das Verfahren automatisch vorgegeben wird und Pulver in industriellem Maßstab hergestellt werden kann.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß das wär-

mebeständige amorphe ferromagnetische Pulver auf der Basis Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom und Bor, auch Xylol von 0,2 bis 10 Masseprozenten, Lithium oder Magnesium von 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozenten des Pulvers enthält. Das wärmebeständige amorphe ferromagnetische Pulver wird durch Reduktion einer Lösung, die Salze des Eisens, Kobalts, Nickels, Chroms, Komplexbildner, Metallsalze oder mehrwertiger Alkohole mit einem Reduktionsmittel Natriumborhydrid in Anwesenheit von Natronlauge hergestellt. Die Lösung wird mit einem organischen flüssigen wasserunlöslichen Stoff — Xylol — von 5 Sekunden bis 10 Minuten in Anwesenheit eines Dauermagnetfelds gesichert.

Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Reaktionsbehälter mit beweglichen Boden und drei senkrecht zum Boden gerichteten Rohren, durch welche die Reaktionslösungen zugeführt werden. Der Reaktionsbehälter ist über zwei Überlaufrohre mit einem erweiterten Sammelbehälter verbunden. Beide Behälter weisen Ringe (Zonen) für Brausewäsche mit Wasser zum Einstellen und nach dem Einstellen der Reaktion auf.

Die Vorteile der Erfindung bestehen im folgenden: es wird ein amorphes ferromagnetisches Pulver, mit einer Wärmebeständigkeit bis 250°C und spezifischer Oberfläche bis 160 m<sup>2</sup>/g hergestellt, wobei keine zusätzlichen Arbeitsgänge zum Sichern der Pulveroberfläche erforderlich sind; die Einrichtung bietet Möglichkeiten zur Änderung in den technologischen Betriebsführungen der Zeit nach, unterschiedlichen Volumen, Zuführungsgeschwindigkeit der Reaktionslösungen, Einstellen und effektive Wäsche des Reaktors ohne Änderungen in den Ausmaßen des Reaktors.

Anhand einer beispielsweisen Ausführung der Vorrichtung, gezeigt in Fig. 1, die einen Querschnitt der Einrichtung zur Herstellung eines wärmebeständigen, amorphen, ferromagnetischen Pulvers darstellt, wird die Erfindung näher erläutert.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Reaktionsbehälter 17 verbunden über Überlaufrohre 15, mit einem erweiterten Behälter 19, beweglichem Boden 20 mit Regulierungsmöglichkeit der Anpresskraft und einer Mischvorrichtung 12, betätigt von einem Motor mit regulierbaren Umdrehungen 13. Der Reaktionsbehälter 17 weist drei Eingangsrohre für die Zufuhr der Reaktionslösungen auf, die über ein elektromagnetisches Ventil 4 mit einem Dosierbehälter 3 verbunden sind, der über eine Pumpe 2 mit der Lösung des Behälters 1 gespeist wird; ein elektromagnetisches Ventil 9 mit einem Dosierbehälter 6, gespeist mit der Lösung des Behälters 18 über die Pumpe 7 und ein elektromagnetisches Ventil 11, verbunden mit dem Behälter 10; Ringe mit Öffnungen für Brausewäsche mit Wasser 14 und 18, verbunden über ein elektromagnetisches Ventil 5 mit einer Wasserquelle; Öffnungen zum Abführen der gebildeten Gase der Reaktion 23; das Magnetfeld wird vom Elektromagneten 16 gesichert. Das Öffnen des Bodens 20 erfolgt durch den Elektromagneten 21. Das Auslaufen des fertigen Produkts erfolgt durch die Öffnung 22.

Die Vorrichtung arbeitet automatisch folgendermaßen:

Im Ausgangszustand ist der Reaktionsbehälter leer, sauber und mit geschlossenem Boden. Die elektromagnetischen Ventile 4, 5, 9 und 11 sind geschlossen. Die Dosierbehälter 3 und 6 sind über die Pumpen 2 und 7 von den Behältern 1 und 8 gefüllt worden. Bei einem Signal im entsprechenden Moment werden die elektromagnetischen Ventile 4 und 11 geöffnet, wobei der In-

halt des Dosierbehälters 3 und ein bestimmtes Volumen vom Behälter 10 in den Reaktionsbehälter 17 eingebracht wird. Das Rührwerk wird angeschlossen, betätigt vom Motor 13, und das Magnetfeld des Elektromagneten 16 eingeschaltet. Das elektromagnetische Ventil 9 wird geöffnet und der Inhalt des Dosierbehälters 6 wird mit einer bestimmten Geschwindigkeit in den Behälter 17 übergeführt, wo die chemische Reaktion beginnt. Die gebildeten Gase der Reaktion treten durch die Öffnungen 23 aus. Die Erhöhung des Niveaus wegen einer eventuellen großen Schaumbildung wird von den Rohren 15 begrenzt, die als Überlaufrohre dienen. Das Überlaufprodukt wird in dem Behälter 19 gesammelt. Nach Ablauf der vorgegebenen Zeit wird das Magnetfeld und das Rührwerk abgeschaltet, der Elektromagnet 21 öffnet den Boden 20 und das hergestellte Produkt fließt in den Behälter 19, von wo es über die Öffnung 22 für die nachfolgende Bearbeitung austritt. Gleichzeitig wird das elektromagnetische Ventil 5 geöffnet und über die Ringe 15 und 18 erfolgt eine Brausewäsche des Reaktionsbehälters 17, der Rohre 15 und des Behälters 19. Nach der Wäsche wird der bewegliche Boden 20 geschlossen und das Verfahren wiederholt sich.

Bei einer praktischen Ausführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und bei Wiederholen derselben kann ein Metallpulver von bis zu 200 und mehr Gramm pro Stunde hergestellt werden.

Das Pulver wird nach den nachstehend angeführten Beispielen mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung hergestellt.

#### Beispiel 1

In den Reaktor werden Chloride des Eisens — 15 g/l, des Kobalts — 3 g/l, des Chroms — 0,25 g/l, Milchsäure (80%ige) 5 ml/l und Magnesiumsulfat — 0,2 g/l gegeben, anschließend wird ein Magnetfeld mit einer Intensität von 1000 Oe erzeugt; danach wird Xylol in einer Menge bis zu 25 Gewichtsprozenten vom Inhalt der allgemeinen Arbeitslösung zugegeben und dann das mechanische Propellerrührwerk angestellt. Automatisch wird in der vorgegebenen Zeit über das elektromagnetische Ventil 9 die Lösung des Reduktionsmittels Natriumborchlorid 10 g/l mit Natronlauge 2,4 g/l und Wasser beige-fügt.

Nach einer bestimmten Zeit, in diesem Fall in einer Minute, wird die Reaktion eingestellt und das hergestellte Pulver in den Behälter 19 befördert und von dort zur Wäsche und Trocknung übergeführt.

Das hergestellte amorphe Metallpulver weist eine Koerzitivkraft von 800 Oe und eine spezifische Oberfläche von 125 m<sup>2</sup>/g auf und ist wärmebeständig bis zu einer Temperatur von 250°C bei der Herstellung eines Magnetmediums für eine Aufzeichnung.

#### Beispiel 2

In der Vorrichtung gemäß Beispiel 1 wird ein Magnetpulver aus folgenden Komponenten hergestellt: Eisenchlorid — 15 g/l Kobalt (II)-chlorid — 3 g/l, Chromchlorid — 0,25 g/l, Milchsäure (80%ig) — 5 ml/l, Glycerin — 5 ml/l und Lithiumchlorid — 0,1 g/l. Die Reihenfolge der Arbeitsgänge zur Herstellung des Pulvers ist wie in Beispiel 1.

Das Pulver weist eine Koerzitivkraft von 650 Oe und eine spezifische Fläche von 95 m<sup>2</sup>/g auf und besitzt eine Wärmebeständigkeit bis zu 250°C bei der Herstellung von Magnetmedien zur Aufzeichnung.

Nummer:

36 21 624

Int. Cl.4:

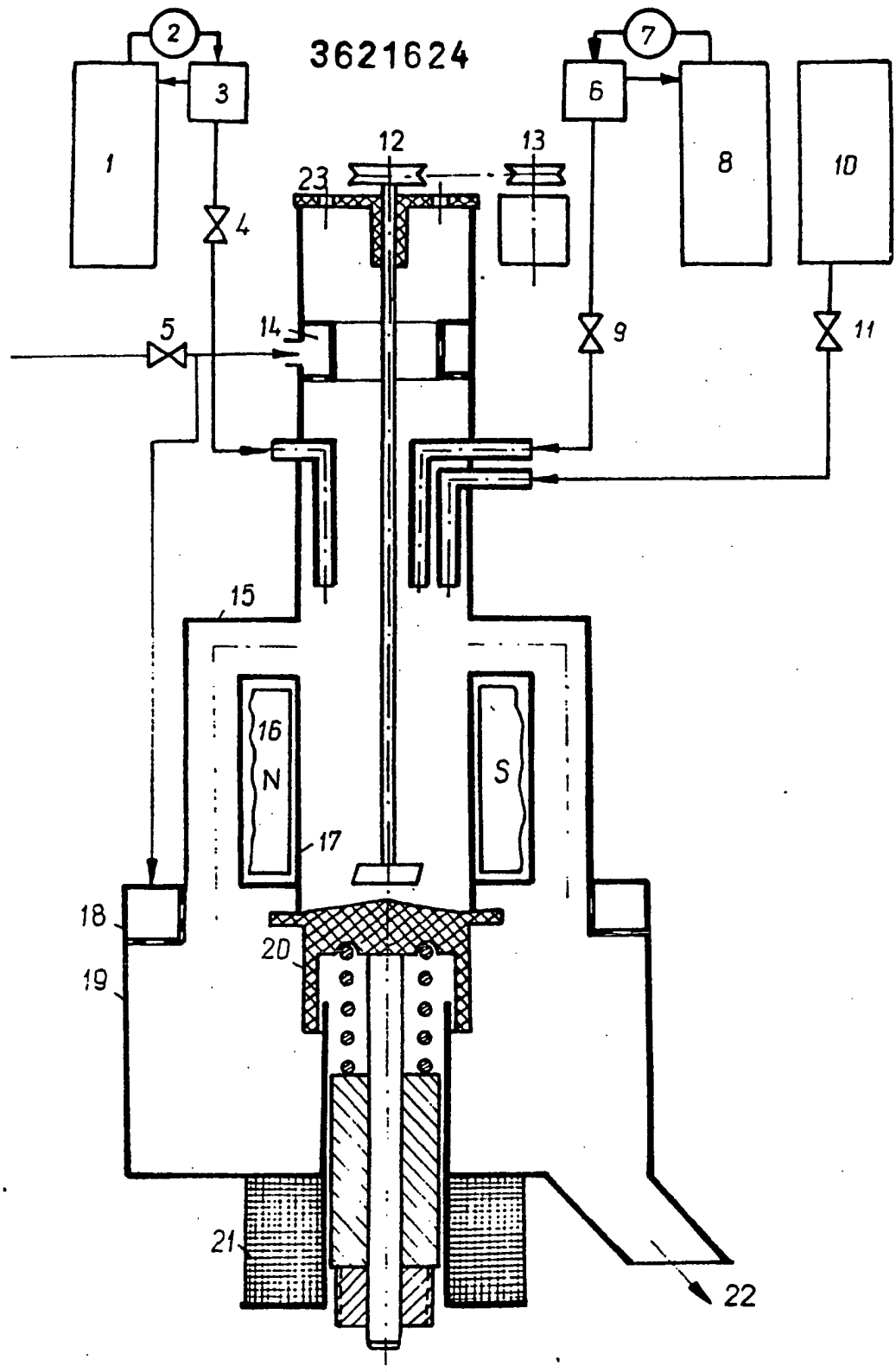
H 01 F 1/06

Anmeldetag:

27. Juni 1986

Offenlegungstag:

7. Januar 1988



708 861/195

BEST AVAILABLE COPY